

電池教材の定量化

——— 電池系におけるエネルギー変換 ———

研修員 竹 内 実^{*}

1 はじめに

化学変化とか物質の構造を粒子的な見方で深めていくためには、一般に、定量的な扱いが大切であるといわれている。電池教材についてみると、中学校ではほとんど定量的な扱いはなく、高等学校で電池の起電力を測定するとか、酸化・還元反応の立場で、半電池と電池の関係などを定量的に扱っている程度である。

中学校での電池教材が、化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換の理解が1つのねらいであるなら、単に、構造上の問題だけでなく、最近のアメリカのPSII¹⁾におけるように、電池の仕事量を電池内部の化学変化と関連させて定量的に扱い、電池系におけるエネルギー変換の姿などを学習させる必要がある。

このような観点から、充電、放電のさい、両極における変化と流れる電流との関係を定量的に扱い、その相互の関係を考察させるとか、とりだされた電流が電氣的（電気分解）、熱的な仕事をしたときの変化量と、電池内の両極の変化量とを対比させて考察させるなどの方法も有効な学習ではないかと考え、実験上の問題点をさぐるとともに、電池系におけるエネルギーの変換や保存についても検討したので以下報告する。

2 電池のはたらきを電池内の化学変化として、とらえさせる実験

(1) 充電、放電における電池内の化学変化

ダニエル電池 ($\text{Cu}/\text{CuSO}_4//\text{ZnSO}_4/\text{Zn}$) を放電させると、陽極では、 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ の変化が、陰極では、 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ の変化がおこり、陽極板の質量は増加し、陰極板の質量は減少する。また充電の場合には放電の場合の逆の変化がおこり、陽極では、 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ 、陰極では、 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ となり、陽極板の質量は減少し、陰極板の質量は増加する。

いま、 i アンペアの電流を t 秒間通したときの陽極板の質量変化を $\Delta a \text{ g}$ 、陰極板の質量変化を $\Delta b \text{ g}$ とする。両極板の質量変化の理論値 (M_{mol}) は、

$$\frac{Q}{nF} = M(\text{mol}) \dots \dots \dots (1)$$

Q : $i t$ クーロン

n : 荷電数

F : ファラデー定数

で求められるので、流れる電流がすべて電解反応に費されたとすれば次のようになる。

$$M = \frac{\Delta a}{\text{Cu}} = \frac{\Delta b}{\text{Zn}} \dots \dots \dots (2) \quad \frac{\Delta a}{\text{Cu}} \text{ (陽極の変化量をモルに換算したもの)}$$

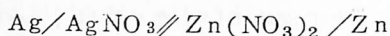
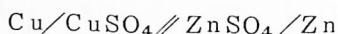
$$\frac{\Delta b}{\text{Zn}} \text{ (陰極の変化量をモルに換算したもの)}$$

^{*} 直江津、頸北、頸城地区理科教育センター 直江津市立直江津中学校教諭

(a) 実験

(i) ダニエル電池の製作

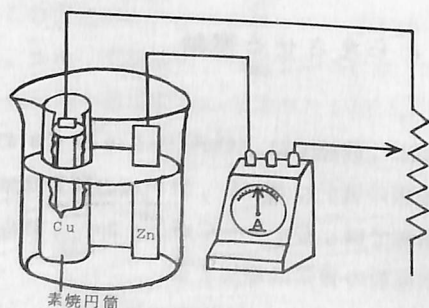
素焼円筒に電解液として 1 M CuSO_4 200 ml 入れ、この素焼円筒を 0.5 M ZnSO_4 200 ml 入っている 500 ml ビーカーに入れる。これらの中へよく磨いた銅板と亜鉛板とを入れるとダニエル電池となる。製作した電池は次の2つである。



このさい、陽極板上に銅がちみつに電着するように、素焼円筒に $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 20 ml 入れる。 $(\text{Ag}/\text{AgNO}_3//\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Zn})$ のときは 1 N HNO_3 20 ml 入れる)。また素焼円筒から拡散により浸透してくる銅イオンや銀イオンが亜鉛板に付着すると、測定結果に悪影響を与えるので、それらのイオンをいんぺいするために、いんぺい剤としてチオ硫酸ナトリウムの結晶を濃度が 0.5 M/l になるように ZnSO_4 溶液中に加える。隔膜としては、素焼円筒、コロジオン膜、透析膜、セロハン紙、パラフィン紙等があるが、理想的な隔膜は抵抗の小さい、浸透現象のおこりにくい条件を持っているものがよい。コロジオン膜や透析膜は抵抗が小さいので、大きな電流を流す場合には都合がよいが電解液中の銅イオンの浸透量が大いので、陰極板上に銅が付着する欠点がある。

素焼円筒は前者に比較して抵抗は多少大きい、銅イオンの浸透が少いので、このような両極板上の生成物の量を測定する実験には適している。

(ii) 放電



(図-1) ダニエル電池の放電

(i)で製作したダニエル電池に $20\ \Omega$ のスライド抵抗器を接続して、(図-1)のような回路をつくる。

スライド抵抗を用いて、回路に一定の抵抗を入れ、一定時間放電する。流れる電流は時間の経過とともに多少変動するので、 10 分間おきに電流を測定し、その平均値をもって電流値とする。

放電終了後、両極板をとりだし、静かに水洗し、アセトン(アルコール)で洗浄、風乾して秤量する。

(iii) 充電

電池の両端に $2.0 \sim 2.5\text{ V}$ 程度の電圧を加え、放電の場合と同様な回路、方法で実験し、両極板の質量の変化量を測定する。

(b) 結果と考察

(1)、(2)式を用いて両極での変化量を求めた。その結果を表-1に示す。陽極(Cu)の変化量をみるといずれの場合でもよく理論値と一致している。陰極(Zn)の場合、わずかに理論値より低めな値を示しているが、これはチオ硫酸ナトリウムのいんぺい効果が不十分なため、陽極液中の銅イオンが亜鉛板上に少量析出したためである。

中学校では(2)式のようにモルに換算して比較、考察させることはできないが、(図-2)のように流した

(表-1) 充電, 放電における極板の変化量 (Cu/CuSO₄//ZnSO₄/Zn)

			放 電			充 電		
電 流 (A)			0.100	0.160	0.330	0.100	0.200	0.300
時 間 (sec)			8760	7320	3000	3600	4800	5130
電気量 (C)			876	1171	990	360	960	1539
電気量から求めた理論変化量 (mol)			4.53×10^{-3}	6.68×10^{-3}	5.13×10^{-3}	1.86×10^{-3}	4.97×10^{-3}	7.97×10^{-3}
極板の変化量 (g)	銅 板	$\frac{\Delta a}{\Delta a_{Cu}} (mol)$	0.294	0.412	0.349	0.120	0.315	0.847
			4.63×10^{-3}	6.50×10^{-3}	5.24×10^{-3}	1.88×10^{-3}	4.96×10^{-3}	7.77×10^{-3}
	亜鉛板	$\frac{\Delta b}{\Delta b_{Zn}} (mol)$	0.286	0.395	0.300	0.116	0.310	0.476
			4.37×10^{-3}	6.05×10^{-3}	4.49×10^{-3}	1.78×10^{-3}	4.75×10^{-3}	7.29×10^{-3}

電気量と極板の変化量との関係をグラフにかかせ、比例することから、使用した電気がすべて電池内の化学変化に伴って生じたものであると推論させることができよう。

また、電池内の両極変化の相互関係についても、銅極板の増加(減少)、亜鉛板の減少(増加)のグラフ(図-3)から、両方の変化が同時に、しかも電流に関係しておきていることを理解させることができよう。

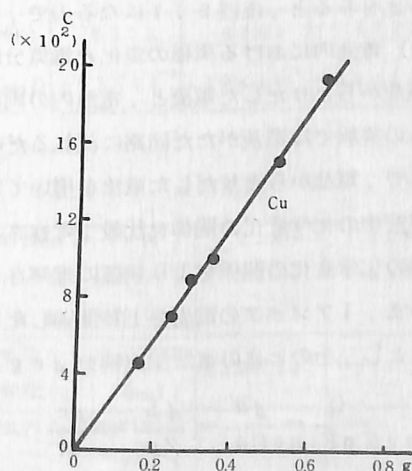
ダニエル電池を使用した場合、銅と亜鉛の原子量がほぼ等しいので、モルに換算しなくても、一定時間電流を通したときの銅板の増量(減量)と亜鉛板の減量(増量)がほぼ等しくなる。

それで、たとえば、放電の場合に、一定電流を一定時間とりだすと、陰極で亜鉛の減った分とほとんど同じ量の銅が陽極に析出してくることから、

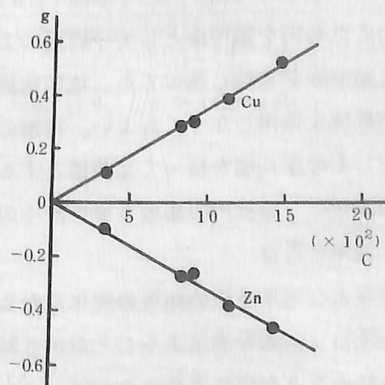
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$, $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ の反応が同時に起こっていることを便宜的に説明することができ便利である。

両極の変化量を上皿天びんで測らせるとすれば、相当長時間にわたって電流を流さなくてはならぬので、1時間の授業の中ではやりにくいことがある。この場合、素焼円筒のかわりにコロジオン膜か透析膜を用いて実験をおこなえば、30分間くらいで、0.2~0.3g程度の変化量を測定できる。

ただ、陽極液の銅イオンの浸透量が多く、チオ硫酸ナトリ



(図-2) 銅極における銅の析出量



(図-3) 両極板の質量変化

(表-2) 放電における極板の変化量
(Ag/AgNO₃/Zn(NO₃)₂/Zn)

			放 電		
電 流 (A)			0.217	0.357	0.421
時 間 (sec)			4020	3600	2220
電気量 (C)			872	1284	934
電気量から求めた理論変化量 (mol)			9.04×10^{-2}	1.33×10^{-2}	9.68×10^{-3}
極板の変 化量 (g)	銀 板	Δa (g)	0.971	1.449	1.038
		$\frac{\Delta a}{A_g}(\text{mol})$	8.99×10^{-3}	1.34×10^{-2}	9.61×10^{-3}
	亜鉛板	Δb (g)	0.264	0.399	0.278
		$\frac{\Delta b}{Z_n}(\text{mol})$	4.04×10^{-3}	6.11×10^{-2}	4.25×10^{-3}

ウムでのいんぺい効果が不十分なので、銅板だけの变化量を求めて比較、考察するとよい。

Ag/AgNO₃/Zn(NO₃)₂/Zn 電池を用いて測定した結果を表-2に示す。この場合も、ダニエル電池の場合とほぼ同様な結果が得られるが、陽極液から拡散する銀イオンをいんぺいすることができないので、亜鉛板の場合は理論値と相当な違いを生ずる。

また、銀極と亜鉛極の変化量の

モル比をみると、ほぼ 2 : 1 になるので、このことから銀と亜鉛のイオン価をきめることができる。

(2) 電池内における両極の変化と電気分解との相互関係

電池からとりだした電流と、電池内の両極の変化の関係については、(i) (ii) の実験で述べたが、これらの実験では電流がただ回路に流れるだけで適当なはたらきをしていない。

それで、電池からとりだした電流を用いて電気分解させ、電流をなかだちとして、電池内の化学変化と電解液中の化学変化の関係を比較、考察させるなら、使用した電流と電解生成物、とりだした電流と電池内の化学変化の関係をより明確に理解させることができよう。

いま、i アンペアの電流を t 秒間通したときのダニエル電池内の陽極の増量 Δa g、陰極の減量を Δb g とし、そのときの電解生成物を Δc g とすると次式が成立する。

$$\frac{Q}{nF} = \frac{\Delta a}{Cu} = \frac{\Delta b}{Zn} = \frac{\Delta c}{M} \quad (3)$$

M : 電解生成物の原子量

(a) 硫酸銅溶液の電解

(i) 実 験

ダニエル電池の陽極 (Cu)、陰極 (Zn) の質量を測定する。1 M CuSO₄ 100 ml に 2N H₂SO₄ 10 ml を加えたものを電解液として、両極によく磨いた銅板 (3 × 5 cm) を使用し、その質量を測定する。電池と電解液を接続し電解する。電解電流は電解液中の極板間の距離を適当に調節すればよいので、スライド抵抗を使用しなくてもよい。電解の進行につれて流れる電流は多少変化するので、10 分間おきに測定しその平均値を持って電流値とする。

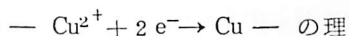
一定時間後に、電池内の極板と電解液中の銅板とをとりだし、水洗し、アセトンで洗浄風乾後秤量する。

(ii) 結果と考察

電池および電解液中の極板の変化量をモルに換算した結果を表-3に示す。いずれの場合も理論値とよく一致し、(3) 式を満足することが示される。したがって、このような実験条件で生徒実験としてとりあげられることも可能であろう。

中学校でこの実験をとりあげる場合は、ダニエル電池内の陽極 (Cu) と硫酸銅溶液中の陽極 (Cu) だけ

をとりだし、一定電流で一定時間電流を通したとき、電池内の銅極の増加量と硫酸銅溶液中の陽極の増加量とを比較し、等しくなることから、電池内の化学変化によって生じた電流が全部有効に硫酸銅溶液の電気分解に使用されたことを推論させ、電気分解における電解反応、



解を深めさせることができよう。

(b) 水の電解

(i) 実験

1 N H_2SO_4 溶液を電解液とする。ニッケル板を電極とし、

極板上に 50 ml のメスシリンダーを倒立させ、発生した水素を捕集する。ダニエル電池を接続して一定時間電解する。電解終了後、電池内の極板を秤量し、メスシリンダー内の水素量を測定する。

(ii) 結果と考察

電池内の極板の変化量と発生した水素量をモルに換算し、その値を表一 4 に示す。この場合、水素の発生量が理論値より少なめにでるため、(3) 式を満足することはできなかった。生徒実験としては、硫酸銅溶液の電解を取り扱う方が、いろいろの面で好結果をあたえるが、水の電解と組み合わせる場合には、電池内の陽極 (Cu) の増加量と発生した水素量とのグラフをかかせ、その直線から電池よりとりだされた電流と、その電流の作用によって得られた水素の関係を考察させるとうい。

(表-3) 電池と電解側の極板の変化量 (CuSO_4 溶液の電解)

電解電流 (A)		0.210	0.236	0.293
電解時間 (sec)		4620	9420	8460
電気量 (C)		970	2218	2478
電気量から求めた理論変化量 (mol)		5.03×10^{-3}	1.15×10^{-2}	1.28×10^{-2}
電池内の極板の変化量	銅板	Δa (g)	0.321	0.737
		$\frac{\Delta a}{\text{Cu}}$ (mol)	5.05×10^{-3}	1.16×10^{-2}
	亜鉛板	Δb (g)	0.315	0.747
		$\frac{\Delta b}{\text{Zn}}$ (mol)	4.82×10^{-3}	1.14×10^{-2}
電解液中の極板の変化量	陽極	Δc (g)	0.323	0.738
		$\frac{\Delta c}{\text{Cu}}$ (mol)	5.08×10^{-3}	1.16×10^{-2}
	陰極	Δc (g)	0.320	0.762
		$\frac{\Delta c}{\text{Cu}}$ (mol)	5.03×10^{-3}	1.20×10^{-2}

(表-4) 水の電解

電解電流 (A)	0.069	0.065
電解時間 (sec)	4200	3938
電気量 (C)	291	256
電気量から求めた理論変化量 (mol)	1.50×10^{-3}	1.32×10^{-3}
電池内の銅極の変化量 (g)	0.100	0.082
電池内の銅極の変化したモル数	1.57×10^{-3}	1.29×10^{-3}
発生水素量 (STP) (ml)	3.00	2.50
発生した水素量のモル数	1.18×10^{-3}	1.12×10^{-3}

(気温 15℃, 気圧 759.6 mm Hg)

3 電池系におけるエネルギーの変換と保存

電池系におけるエネルギーの変換を考えた場合、電池内部における化学変化のエネルギーが電気エネルギーに変換され、その電気エネルギーが外部に仕事するとき、外部に対し熱的、化学的エネルギー (生成熱) 等に変換される部分と、電池内部で熱的に変換される部分に大別することができる。このさい、外部に対して仕事したエネルギーは有効エネルギーであり、電池内部で熱的に変換されたエ

エネルギーは無効エネルギーとなり、その両者の合計が電池の持つ最大エネルギーと一致する。

電気エネルギーの形で電池から外部につくりだされる仕事の大きさは、電位差と移動した電荷の総量の積に比例するので、物質 1 モルにつき電気エネルギーの変化は次の式であらわされる。

$$W = -nFE$$

n : 物質 1 モル当りの電子のモル数

F : ファラデー定数

E : 電位差

このように、電池から電気エネルギーの形でつくりだされる仕事の大きさは、この反応の自由エネルギー (ΔG) の変化となり、 $\Delta G = W = -nFE$ の関係が成立する。

したがって、電池の起電力を測定したとすると、その電池の持つ電気エネルギーは、 $W = -nFE$ で求められ (単位を cal に変換する)、これが電池の持つ最大エネルギーで Q とする。

$$Q = -nFE \quad \dots\dots\dots (1)$$

E ボルトの電池より i アンペアの電流を t 秒間とりだしたとすると、とりだされた電気エネルギー (q) はジュールの法則により、 $q = iEt$ で求められる。しかし、電流がとりだされると同時に、電池内の極板 (銅板、亜鉛板) の質量変化がおこっているの、求められた電気エネルギー (q) を銅 1 モル当り変化させるに必要なエネルギーに変換し、そのエネルギーを Q_1 とすると、

$$\frac{\text{電池からとりだされたエネルギー}(q_1)}{\text{極板に析出された銅のモル数}(M)} = Q_1 \text{ Kcal/mol} \quad \dots\dots\dots (2)$$

また、無効エネルギー (Q_2) が全て電池内部の電解液の温度上昇に使用されたと仮定し、そのエネルギーを銅 1 モル当り変化させるに必要なエネルギーに換算すると、

$$\frac{\text{液温上昇に使用されたエネルギー}(q_2)}{\text{極板に析出された銅のモル数}(M)} = Q_2 \text{ Kcal/mol} \quad \dots\dots (3)$$

この電池系におけるエネルギーを考えると

$$Q = Q_1 + Q_2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

(1) 実験方法

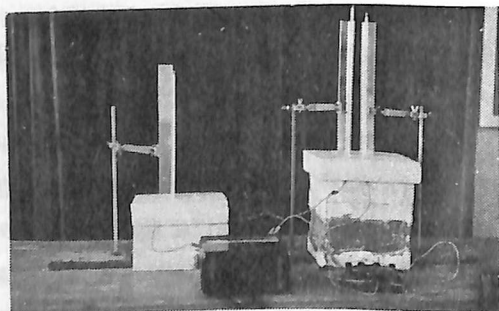
(図-4)のような装置をつくる。断熱容器として発泡スチロール ($30 \times 30 \times 30 \text{ cm}$) を用い、これを直径 8 cm 、深さ 16 cm 程度にくりぬきビーカーの代りにする。

この中へ、素焼円筒、秤量すみの極板 2 枚 ($4.5 \times 1.3 \text{ cm}$) と電解液とを入れてダニエル電池をつくる。

一方、 0.5 M CuSO_4 溶液 150 ml と銅板 2 枚 (3×5

cm) とを中をくりぬいた別の発泡スチロールの容器の中に入れ、上の電池に接続して回路をつくる。電池と硫酸銅の入っている容器のおおのに、 $1/10$ 温度計とかくはん棒とを入れて熱がにげないようにふたをする。10 分間ごとに電池内の液温、電流、電圧を測定する。一定時間後に、電池の極板をひきあげ、2~3 回静かに水洗し、アセトンで洗浄風乾後それを秤量する。

このさい、実験開始時において液温と気温との差がありすぎると、断熱効果が著しく阻害され電池内部に発生する熱量に影響するので、液温は気温よりせいぜい ± 2 度程度にしておく必要がある。また、



(図-4) 実験装置

気温変化の激しい日においても同様な影響があるため、実験結果はあまりこのましくない。この実験は気温の日変化の少ない冬期間に適している実験と考えられる。

また、発泡スチロールに含まれている空気が液温に影響を与えるので、中へ電解液を入れて2時間程度経過し、液温の変動がなくなってから実験を開始する。使用した温度計は $1/10$ 度計のため、目盛りは読みにくく、誤差をできるだけ少なくするためにスケールミラーをたて、ルーペで拡大して測定した。電流、電圧は多少変化するので、(特に $\text{Ag}/\text{AgNO}_3//\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Zn}$ の組み合わせの場合におこりやすい) 10分間ごとに測定したものの平均値をとることにし、また、起電力の測定には真空管電圧計を使用した。

(2) 結果と考察

(表-5) ($\text{Cu}/\text{CuSO}_4//\text{ZnSO}_4/\text{Zn}$)

		硫酸銅の電解			水熱量計	
電 流	(A)	0.195	0.210	0.293	0.195	0.230
電 圧	(V)	0.240	0.250	0.245	0.312	0.350
時 間	(sec)	5700	4620	8460	5700	4500
電気量	(C)	1111	970	2478	1111	1035
電気量から求めたモル数		5.75×10^{-3}	5.03×10^{-3}	1.30×10^{-2}	5.75×10^{-3}	5.36×10^{-3}
極板に析出した銅のモル数		5.90×10^{-3}	5.10×10^{-3}	1.28×10^{-2}	5.61×10^{-3}	5.40×10^{-3}
電池の起電力	(V)	1.09	1.08	1.08	1.08	1.09
電池の持つ最大エネルギー (Q)	(Kcal/mol)	50.5	50.0	50.0	50.0	50.5
水の温度変化	°				0.53	0.45
電池からとりだされたエネルギー (Q ₁)	(Kcal/mol)	10.7	11.2	11.1	11.5	10.8
電池電解液の温度変化	°	0.40	0.30	0.77	0.35	0.31
電池内で無効に使用されたエネルギー (Q ₂)	(Kcal/mol)	38.4	35.2	36.0	35.5	36.6

ダニエル電池(起電力1.08~1.09V)からとりだされた電流を用いて、硫酸銅を電気分解させた場合の外部にした仕事量と、電池内部で費やされたエネルギーの関係を前式の(1)~(3)式を用いて計算しその結果を表-5に示す。

電池から外部にとりだされたエネルギーの測定値は10~11 Kcal/mol であり、電池内部で熱的に消費されたエネルギーの測定値は35~38 Kcal/molであった。その両者を合計すると、ほぼ50 Kcal/mol となり、電池の持っている最大エネルギー(Q)の値とよく一致する。

また、硫酸銅の電気分解の代わりに、とりだされた電流を一定の抵抗線(1~2Ω)に通し、電気エネルギーを全て熱エネルギーに変換したときの実験結果も表-5に示す。

この場合でも外部にとりだされたエネルギーの測定値と、電池内で消費されたエネルギーの測定値の合

計は、電池の持っている最大エネルギーによく一致している。

ダニエル電池の代りに、 $\text{Ag}/\text{AgNO}_3//\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Zn}$ 電池（起電力 1.5 V）を用いて硫酸銅の電解をしたときの結果を表-6に示す。

この場合もダニエル電池の場合と同じ結果が得られたが、ダニエル電池に比べて起電力は大きく、電流も多く流れる。そのため、電池の持つエネルギーは大きく、電池電解液の温度上昇に消費されるエネルギーの割合は大きいので、測定上、温度変化が大きく、ダニエル電池の場合より実験しやすい。

(表-6) ($\text{Ag}/\text{AgNO}_3//\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Zn}$)

電 流 (A)	0.340	0.356	0.406
電 圧 (V)	0.235	0.249	0.224
時 間 (sec)	3600	3600	4020
電気量 (C)	1222	1283	1636
電気量から求めたモル数	2.54×10^{-2}	2.66×10^{-2}	3.38×10^{-2}
電解液中の極板に析出した銅のモル数	2.38×10^{-2}	2.68×10^{-2}	3.42×10^{-2}
電池の起電力 (V)	1.50	1.50	1.50
電池の持つ最大のエネルギー (Q) (Kcal/mol)	6.97	6.95	6.96
電池からとりだされたエネルギー (Q_1) (Kcal/mol)	11.6	11.4	10.3
電池電解液の温度変化 °	0.57	0.66	0.90
電池の電解液量 (ml)	550	550	550
電池からとりだされないエネルギー (Q_2) (Kcal/mol)	5.54	5.45	5.77

4 おわりに

ダニエル電池を用いて、電池内の極板の変化量と流れる電流との関係を定量的に考えていく場合に、P II では極板の変化量を亜鉛極でみている。亜鉛極では一般に、陽極液から浸透した銅イオンが付着するので、極板の質量変化をみるにはこのましくない。この銅イオンをチオ硫酸ナトリウムでいんぺいすることによりある程度防ぐことは可能であるが、やはり、銅極の方でその質量変化をみていくとよい結果が得られる。特に $\text{Ag}/\text{AgNO}_3//\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Zn}$ 電池では、浸透してくる銀イオンのいんぺいできないため、銅極で質量変化をみていった方がよい。

一方、銅板を電極として硫酸銅の電気分解をおこなうと、電池内の銅極の変化量と電解電極に析出する電解量とが等しくなり、モル換算しなくても、電池と電解量との相互関係や、とりだされた電流が全部有効に電解に使用されていることをつかませることも可能である。このさい、析出する銅がちみちに電着するように添加物として硫酸を加えるとよい。

また、今回は、有効エネルギーと無効エネルギーの総量と電池の持つ最大エネルギーの関係について調べ、エネルギー保存性の成立することを確かめたが、電池系における熱の転換については、損失と再現の複雑なサイクルが考えられるが、今後これらについても検討していきたい。

文 献

- 1) 千葉県教育センター科学研究部, 理科教育研究 8 巻 1-2 号 (1969) 千葉県教育センター
- 2) L. Strong, J. Stratton, 化学エネルギー (1969) 共立出版